

10/696r251

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-156515

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月29日

B 01 D 53/22
C 01 B 13/02

F-8314-4D
Z-7508-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 酸素選択透過膜

⑯ 特 願 昭61-304168

⑰ 出 願 昭61(1986)12月19日

⑱ 発 明 者 関 戸 聡 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑲ 発 明 者 竹 田 武 司 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

⑳ 発 明 者 土 屋 宗 次 神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号 松下技研株式会社内

㉑ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

㉒ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

酸素選択透過膜

2. 特許請求の範囲

(1) 分子式 $Sr \frac{1+x}{2} La \frac{1-x}{2} Co_{1-x} Me_x O_{3-\delta}$ (Me : Fe, Mn, Cr, V の中から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0 \leq x \leq 1$ ($\delta \leq 0.5$)) からなる電子- O^{2-} イオン混合導電体と分子式 $Sr Me' O_3 (Me' : Ti, Zr, Hf \text{ の中から選ばれた少なくとも1種の元素})$ からなる粒間析出剤とを少なくとも含む混合焼結体を主体とする酸素選択透過膜。

(2) 混合焼結体に Ag, Pd 族、Pt 族の中から選ばれた少なくとも1種の元素を添加してなる特許請求の範囲第1項記載の酸素選択透過膜。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は高温バーナ、健康、医療、細菌培養などにおいて、酸素の高純度、高濃度化が簡単かつ高速度で行なえる酸素選択透過膜に関するものである。

従来の技術

従来、気体分離用膜として知られているものは、主として有機高分子膜であり、例えば、オルガノポリシロキサン-ポリカーボネート共重合膜、ポリトリメチルシリルプロピンなどガス溶解性が高く、拡散係数が大きい膜に酸素に対して特異吸着を示す金属フタロシアニンなどを複合化して分離能を附加している。

また、ゼオライトを用いるモレキュラーシーブによる吸脱着法が酸素富化のために行われている。

さらに、安定化、あるいは部分安定化ジルコニアのような酸素イオン導電体、 $Sr_x La_{1-x} Co O_{3-\delta}$ のような電子と酸素イオン混合導電体を用い、電解によって、また酸素濃度電池を短絡することによって酸素の高純度、あるいは高濃度のガスを得ようとするも行なわれている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら上記、有機高分子膜を用いるものは、装置としては簡単にできるが、高濃度、高純度のガスが得られにくく、また、耐熱性が劣しい

ために高温雰囲気を使う高炉送風用、または高温バーナ用に用いるのに問題がある。

また、モレキュラーシーブによる吸脱着法では、酸素の吸着及び脱着の工程を必要とし、設備が複雑となり経済的に不利を免れない。

さらに、酸素イオン導電体、あるいは混合導電体を用い、電解によって、また炭酸電池を短絡することによって酸素を得る方法は、高純度、高濃度のガスを得るのに適しているが、高温でないと酸素イオン導電率が低く、多量の酸素を得るのが難しくなる。酸素イオン導電率が大きくなる400℃以上的高温において、電解による方法の方が炭酸電池を短絡する方法に較べて当然の事ながら高速、多量の酸素を得るのに適しているが、装置が複雑になり経済的に不利となる欠点をもっていた。

本発明は上記従来の欠点を解消するもので、混合導電体膜を用いる場合において、高純度、高濃度の酸素を高速、多量に得られる酸素選択透過の提供を目的とするものである。

イオンとして移動してガスとして放出される。その場合の移動速度 ϕ は、本発明に用いられる混合導電体では一般に電子導電率 $\sigma_e \gg O^{2-}$ イオン導電率 $\sigma_{O^{2-}}$ であるから

$$\phi = RTA\sigma_{O^{2-}} / (4F)^2 \cdot d \times \ln(P_{O_2} / P'_{O_2}) \quad (1)$$

で表わされる。式中、 R は気体定数、 F はファラデーの定数、 T は絶対温度で表わされる膜温度、 A は膜の断面積、 d は膜厚である。この方法が500℃以上でないと実用できないのは、主として $\sigma_{O^{2-}}$ が低温で極端に小さくなってしまいうためであるが、500℃以上的高温域において $\sigma_{O^{2-}}$ を大きくできればそれだけ、移動速度を上げることができる。本発明は、 $SrMe'O_3$ (Me' : Ti, Zr, Hf) が $Sr \frac{1+x}{2} La \frac{1-x}{2} Co_{1-x} Me_x O_{3-\delta}$ (Me : Fe, Mn, Cr, V) との混合焼結した際に2相分離して O^{2-} イオン導電に都合のよい粒界の増大を起すという知見に基づいている。

すなわち、酸素が分圧の高い方から、電荷転移反応 $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$ によって膜中に取り入れられ、分圧の低い方に拡散して、固一気界面で電荷転位

問題点を解決するための手段

本発明は上記目的を達成するもので、その技術的手段は、分子式 $Sr \frac{1+x}{2} La \frac{1-x}{2} Co_{1-x} Me_x O_{3-\delta}$ (Me : Fe, Mn, Cr, V の中から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0 \leq x \leq 1$ ($\delta \leq 0.5$)) からなる電子- O^{2-} イオン混合導電体と分子式 $SrMe'O_3$ (Me' : Ti, Zr, Hf の中から選ばれた少なくとも1種の元素) からなる粒間析出剤とを少なくとも含む混合焼結体を主体とする酸素選択透過膜にある。

作 用

前にも述べたように混合導電体を用いて酸素選択透過膜とすることは古くから知られ、発明者の一人は既にこの膜を利用して還元性の有害ガス(CO, HC など)が過剰の場合でも自動的に外部から酸素を呼び込んで完全に浄化できる排ガス浄化装置の特許出願を行なっている。

混合導電体膜の両側の酸素の分圧をそれぞれ P_{O_2} と P'_{O_2} とすると、酸素分圧の高い方 (P_{O_2}) から酸素が膜中に取り込まれ、低い方 (P'_{O_2}) に O^{2-}

逆反応 $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e$ によって純粋な酸素ガスとして放出する一連の過程において $SrMe'O_3$ の作用は、膜中の O^{2-} イオンの拡散速度の増大に役立ち、これにより高純度、高濃度の酸素を高速、多量に得ることができる。

また本発明の混合焼結体中に Ag, Pd 族、Pt 族の中から選ばれた少なくとも1種の元素を含む場合、かかる元素は低温での $\sigma_{O^{2-}}$ の急減の主因をなしている $O_2 + 4e \rightleftharpoons 2O^{2-}$ なる電荷転移反応の触媒として作用し、電荷転移反応の速度の増大に役立ち、高純度、高濃度の酸素を簡単に得られる温度領域を低温へと拡大させることができる。

実施例

以下に本発明の実施例を図面を用いて詳細に説明する。

(1) $Sr_{0.55}La_{0.25}Co_{0.7}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ に $SrTiO_3$ を 0・20・40・60・80 mol % の割合で添加し、別に $SrZrO_3$ 、 $SrHfO_3$ をそれぞれ 40 と 30 mol % ($\sigma_{O^{2-}}$ が最も高い添加量) 添加したものを加えて、それぞれを乳鉢中で良く混合した

後、径10mm、厚さ1mmの薄板に成型し、1300℃で2hr加熱して焼結体を作った。

焼結したもののX線回折で見ると、Sr_{0.5}La_{0.5}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-δ}の回折線の近傍に第2物質を添加したものは新しい回折線が表われ、添加量に応じてそのピークの相対強度が変わることから、2相分離していることが確認できた。

ついで、AC 1 kHz、2端子法で各試料の全導電率、雰囲気ガスを空気からCO 100 ppm/残りCO₂に変えた熱天秤による重量変化から酸素イオン導電率を求め、混合焼結による電子導電率 σ_e と酸素イオン導電率の変化への影響を確認した。第1表は、800℃でのそれらの測定結果を示したものである。表において 10^2 は全導電率に対する酸素イオン導電率の割合を示す。

以下余白

第1表 SrMeO₃の添加と800℃における σ_e および $\sigma_{O^{2-}}$ との関係

混合SrMeO ₃ の割合	混合割合 (mol %)	$\sigma_{O^{2-}}$ (S/cm)	σ_e (S/cm)	$\sigma_{O^{2-}}$ (S/cm)	10^2
—	0	—	1.69×10 ³	7.49×10 ⁻²	4.49×10 ⁻⁵
SrTiO ₃	20	3.91×10 ³	3.91×10 ³	1.21×10 ⁻¹	3.10×10 ⁻⁴
	40	6.38×10 ¹	6.38×10 ¹	1.63×10 ⁻¹	2.56×10 ⁻³
	60	6.74×10 ⁰	6.74×10 ⁰	1.40×10 ⁻¹	2.07×10 ⁻²
	80	2.93×10 ⁻¹	2.93×10 ⁻¹	3.08×10 ⁻²	1.05×10 ⁻¹
SrZrO ₃	40	7.50×10 ¹	7.50×10 ¹	1.54×10 ⁻¹	2.06×10 ⁻³
SrHfO ₃	30	7.20×10 ¹	7.20×10 ¹	1.26×10 ⁻¹	1.75×10 ⁻⁴

表から明らかなように、SrMeO₃の添加により、電子導電率 σ_e は低下するが、酸素イオン導電率 $\sigma_{O^{2-}}$ は無添加の場合に比べ2倍以上増大させることができる。その添加量はSrTiO₃の場合20mol%から40mol%が好適であり、60mol%の場合が最も高い値を示した。80mol%となると無添加の場合よりも $\sigma_{O^{2-}}$ の値が低くなった。SrZrO₃、SrHfO₃の添加量はそれぞれ40mol%、30mol%の場合に $\sigma_{O^{2-}}$ が最大となった。しかもSrTiO₃を20mol%～60mol%、SrZrO₃を40mol%、SrHfO₃を30mol%添加した場合はいずれも、膜として必要な $\sigma_e \gg \sigma_{O^{2-}}$ の条件が成立していることが、 10^2 の値から確認できた。第1図には、SrTiO₃ 60mol%混合のものと無添加のものについて、 σ_e と $\sigma_{O^{2-}}$ の温度依存性を示した。これから、第1表に示した混合添加の効果は400℃以上の温度領域で成立つことが確認できた。

(2) (i)で作製した焼結体の粉末を水素炎焼結によって径40mm、厚さ1mmの多孔質アルミナセ

ラミック板(多孔度70%)上に約200μmの厚さに焼射し、空気中で1000℃で1hr加熱した。X線回折によると焼射したまゝの試料はかなり結晶が乱れているが、1000℃1hrの加熱により、ほぼ(i)と同じものが得られていることが確認できた。

そこで、作製した円板を第2図に示すガス透過速度を測定する装置に固定し、酸素ガスの透過速度を測定した。図において1は電気炉、2はヒータ、3はアルミナセラミック管、4はアルミナセラミック支持具、5はアルミナセラミック管、6はアルミナ多孔質担体、7はアルミナ多孔質担体6上に形成された試料薄膜、8はZrO₂電解質からなる酸素ガスセンサ、9はAg板バックリングである。アルミナ多孔質担体6上に設けられた試料薄膜7を、アルミナセラミック管3の先端にAg板バックリング9を介してアルミナセラミック支持具4で保持し、電気炉1中に挿入して所定の温度に保ちながら、アルミナセラミック管5の内面側に酸素ガス100

ppmほど含む N_2 ガスを $1\text{ m}^3/\text{sec}$ の速度で通じ、排気側の酸素濃度をウルコニア酸素ガスセンサ8で測定することによってそれぞれの試料の透過速度を測定し、(I)で測定した eo^2 と Teo^2 との対応を求めた(I)式の関係が成立しているかどうかを確かめた。円板取付け後の見掛けの径は 30 mm であった)。

800℃における透過速度と(I)で求めた eo^2 との関係は第3図のようになり、(I)式に示すように試料の種類に関係なく、透過速度は、その膜の eo^2 の値によってのみ変えることが確認できた。周囲温度が変る場合には第4図のように透過速度は、 Teo^2 によってのみ変えることが認められた。なお、これらの図において透過速度が理論値の約4割となっているのは、多孔質アルミナ担体に焼結しているので有効面積が約4割に低下していることで説明できると思われる。

- (3) $Sr_{0.5}La_{0.35}Co_{0.7}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ に $SrTiO_3$ を60 mol %の割合で加え、(I)と同様に焼結を行なった試片を $AgNO_3$ 水溶液、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ エタ

ノール溶液、 $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ エタノール溶液(それぞれ1 mol/l溶液)に減圧下で浸漬し、130℃で30分間加熱乾燥した。それぞれの試料についてこの含浸-乾燥の操作を1, 2, 4回繰返したものを作り、800℃で30分間加熱して熱分解を行なった。作製した試料全部について800℃の eo と eo^2 を、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ エタノール溶液含浸2回のもとの含浸を行なわなかったものについて各温度で eo と eo^2 を測定した。測定方法は、(I)に述べた方法に準じて行なった。800℃での測定結果を第2表に示した。

以下余白

第2表 触媒金属の添加による800℃における eo および eo^2 への影響

触 媒	含浸回数	eo (S/cm)	eo^2 (S/cm)	$10^3 \cdot$
—	0	8.74×10^0	1.40×10^{-1}	2.07×10^{-2}
Pd	1	8.23×10^0	1.81×10^{-1}	2.20×10^{-2}
	2	8.98×10^0	2.07×10^{-1}	2.31×10^{-2}
	4	9.00×10^0	2.10×10^{-1}	2.33×10^{-2}
	2	9.01×10^0	2.00×10^{-1}	2.22×10^{-2}
Ag	2	8.95×10^0	2.12×10^{-1}	2.36×10^{-2}
Pt	2			

表からわかるように、触媒の添加は含浸回数2回まで eo^2 の値は各試料について増大するが、それ以上繰返しても余り効果がないこと、触媒金属の効果は、 $Ag < Pd \leq Pt$ の順になることが認められた。また、各温度の $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 含浸の効果第5図に示したが、触媒金属の含浸によって約150℃ほど eo^2 の急激する温度が下げられることが認められた。

なお、 $SrMe'O_3$ の添加は焼結体の熱膨脹係数を下げて、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、ガラスに近づけることを可能とし、これらの多孔質体に膜を担持して更に薄くすることも可能である。

発明の効果

以上要するに本発明は、電子- O^{2-} イオン混合導電体 $Sr_{1-x}La_{1-x}Co_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ ($Me: Fe, Mn, Cr, V$ の中のいずれか)に $SrMe'O_3$ ($Me': Ti, Zr, Hf$ の中のいずれか)を混合焼結することにより、酸素の透過能を増大し、高純度、高濃度の酸素を高速、多量に得ることができる利点を有する。

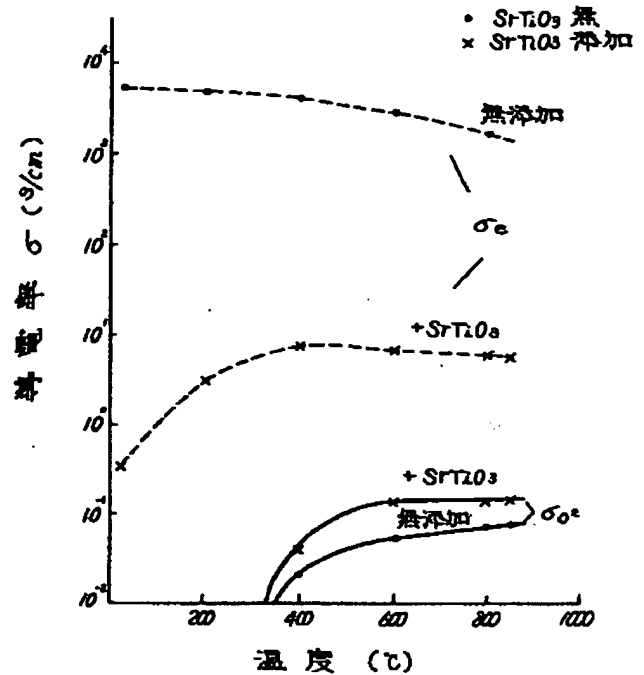
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例における酸素選択透過膜の SrTiO_3 添加の有無による σ_e および $\sigma_{O^{2-}}$ の温度依存特性図、第2図は、同透過膜のガス透過速度を測定する装置の概略断面図、第3図は、本発明の SrMeO_3 添加試料の 800℃における O_2 ガス透過速度と $\sigma_{O^{2-}}$ との関係を示す図、第4図は、本発明の SrTiO_3 の添加を行なった試料と行なわない従来の試料についての O_2 ガス透過速度と $\sigma_{O^{2-}}$ との関係の比較図、第5図は、本発明の他の実施例である Pd 触媒添加の有無による σ_e および $\sigma_{O^{2-}}$ の温度依存特性図である。

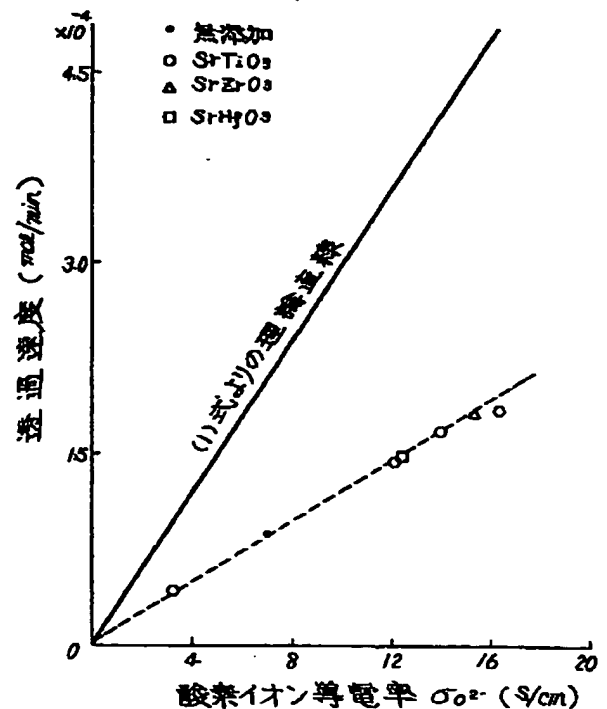
1…電気炉、2…ヒータ、3、5… Al_2O_3 セラミック管、4… Al_2O_3 セラミック、6… Al_2O_3 多孔質担体、7…試料薄膜、8…酸素ガスセンサ。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

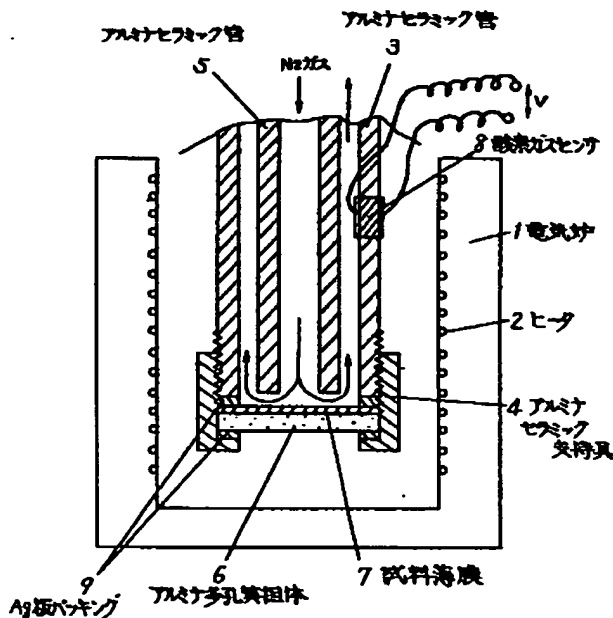
第 1 図



第 3 図



第 2 図



第 5 図

第 4 図

